

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ESSAI

SUR LA

**COLORATION ARTIFICIELLE
DES VINS**

—•••—
THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 11 août 1877

Pour obtenir le diplôme de Pharmacien de première classe

PAR

Célestin COLLIGNON

Né à Apt (Vaucluse).



—•••—
PARIS

ALPHONSE DERENNE,

52, boulevard Saint-Michel, 52

1877

A MON PÈRE

A M. CHATIN

Membre de l'Institut

Directeur de l'École supérieure de Pharmacie

A M. LE DOCTEUR GUSTAVE PLANCHON

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie.

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES

Sirop de rhubarbe composé.
Tablettes d'ipécacuanha.
Extrait de gentiane.
Emplâtre diachylon gommé.
Cold-Cream.

CHIMIQUES

Oxyde noir de fer.
Soude caustique liquide.
Magnésie calcinée.
Éther acétique.
Foie de soufre saturé.

ESSAI

SUR

LA COLORATION ARTIFICIELLE DES VINS

AVANT-PROPOS.

Le vin est de nos jours une des substances alimentaires les plus usitées et l'on peut dire qu'il est aussi l'objet d'un grand nombre de falsifications. Les nombreux inconvénients qui peuvent résulter de ces fraudes et surtout de la coloration artificielle de ce produit, qui est elle-même l'indice d'une autre falsification, doivent mettre en garde les experts qui sont appelés à constater la pureté de cette liqueur.

Dans les recherches que nous avons faites sur ce sujet difficile, qui certes, est loin d'être épuisé nous avons trouvé quelques procédés nouveaux qui nous permettent de reconnaître si un vin a été coloré artificiellement.

En faisant connaître les résultats de nos expériences, nous pensons être utile à nos collègues, qui, grâce à leurs connaissances chimiques, sont souvent appelés par la justice ou par les consommateurs à se prononcer sur la pureté de ce produit.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

Du mouillage, du vinage et du coupage des vins.

Le vin, cette précieuse liqueur fermentée, a été de bonne heure l'objet de falsifications. Déjà les peuples les plus anciens, sans doute parce qu'ils ne savaient pas conduire comme de nos jours la fermentation du jus du raisin, ajoutaient au vin certaines substances pour en modifier le goût et le parfum. Ils cherchaient d'abord à l'adoucir en y mêlant du miel, puis ils l'aromatisaient, soit en y faisant digérer, des feuilles d'absinthe, des fleurs de sureau, des oranges, soit en y exprimant des fruits acides, ce n'était pas là une falsification (1). Mais les marchands d'alors, si nous en croyons les auteurs, se livraient à des manœuvres frauduleuses.

Caton prétend qu'ils ajoutaient au vin de l'eau de mer dans le but de le rendre meilleur ; il est plus naturel de croire qu'ils y mêlaient tout simplement de l'eau ordinaire pour en augmenter la quantité.

Palladius donne les formules employées par les Grecs pour parfumer et colorer les vins.

Suivant Pline on adoucissait les vins en y ajoutant une certaine quantité de moût évaporé en consistance sirupeuse.

1. Dezobry, Rome sous Auguste.

Au moyen-âge on s'adonna aussi aux falsifications du vin. On eut même recours à une fraude dangereuse : on y ajouta de la litharge dans le but de le rendre plus doux.

Ce dernier usage s'est du reste transmis jusqu'à notre époque, aujourd'hui il est fort peu répandu grâce aux moyens infailibles par lesquels nous pouvons déceler la présence des sels de plomb. Les marchands de vin modernes ont eu recours à des procédés plus perfectionnés que ceux de leurs prédécesseurs, soit pour fabriquer du vin de toutes pièces, soit pour allonger le vin naturel.

Nous devons dire cependant que malgré le nombre considérable de formules empiriques répandues dans le public, on n'a pas encore fabriqué de toutes pièces une liqueur qui pût être prise pour du vin et d'ailleurs il serait trop facile de reconnaître la fraude. Aussi les marchands se sont-ils étudiés principalement à adulterer les vins normalement obtenus.

Certaines de ces opérations dont quelques-unes sont presque devenues légales aujourd'hui, méritent d'être expliquées avec quelques développements.

Le mouillage est l'addition d'une certaine quantité d'eau au vin. Comme on le pense bien, ce procédé est le plus usité. Lorsque le vin est très-coloré, cette fraude s'opère, non-seulement dans le magasin du commerçant de vin, mais c'est surtout dans la boutique du détaillant qu'on ajoute une certaine quantité d'eau au vin qu'on débite journellement.

Le mouillage, quand il est pratiqué médiocrement sur des vins naturellement riches en alcool, et en matière colorante, n'est pas toujours très-facile à reconnaître, mais

quand le fraudeur, trop avide, inonde pour ainsi dire, son produit, lorsqu'il dépasse certaines limites, il n'est pas difficile de prouver que le vin a été étendu d'eau. Pour cela les chimistes se servent de divers procédés.

Le plus exact consiste à évaporer, au bain-marie une quantité donnée de vin et à peser l'extrait sec ainsi obtenu. Un vin normal, de bonne qualité, laisse en moyenne $\frac{22}{1000}$ de résidu sec après cinq heures d'évaporation. Ce poids est de 28 à 30 gr. pour les vins plâtrés, et même plus élevé pour certains vins doux du Midi qui contiennent beaucoup de principes sucrés.

Le tableau suivant fait connaître le poids d'extrait sec que produisent les principaux vins français.

Beaujolais ordinaire (1).	20,71	Vin de Pommard (2).	18,»
Vin de l'Hérault plâtré (1)	23,50	Id. Saint-Georges (2).	18,1
Vin d'Aramon plâtré (1).	24,»	Id. Tavel (2)	18,5
Id. de Beaune (2).	14,1	Id. Narbonne (2).	22,»
Id. de Bordeaux (2).	16,2	Id. Rivesaltes (2).	24,5
Id. de l'Hermitage (2).	17,2	Id. Bergerac (2).	26,8

M. A. Gautier a fait remarquer, avec juste raison, que le procédé que nous venons d'indiquer pour obtenir l'extrait sec, et qui est le plus en usage, était défectueux. Un extrait, chauffé pendant cinq heures, au bain-marie, est encore susceptible de perdre de son poids si on le chauffe pendant 8, 10, 15, 28 heures. Ce même extrait desséché à 100°, dans une étuve de Gay Lussac, perd également de son poids. Ainsi, un litre de vin de Pommard authentique

(1) A. Gautier. La sophistication des vins P. 161.

(2) Blaanderen. Dict. des Falsif. Chevalier etBaudrimont. P. 1169.

a donné un extrait sec, qui après cinq heures, pesait 16 gr. 7, cet extrait, chauffé pendant vingt-huit heures, dans une étuve à 100°, ne pesait plus que 14 gr., il est probable que l'extrait perdrait encore, si on le chauffait plus longtemps.

C'est pour remédier à cet inconvénient que M. Gautier conseille la dessiccation dans le vide, après avoir préalablement collé le vin que l'on veut examiner.

Ainsi, que nous l'avons déjà indiqué, le plâtrage fait augmenter le poids de l'extrait. Le collage, au contraire, le fait un peu diminuer.

Lorsqu'on veut savoir si un vin a été mouillé, on se contente généralement de doser son alcool.

On se sert pour cela de divers appareils.

Les œnomètres ou pèse-vin sont des densimètres destinés à indiquer la richesse alcoolique d'un vin, mais comme ce liquide contient en dehors de l'eau et de l'alcool une foule d'autres substances, ces instruments ne peuvent être que d'une exactitude approchée.

On donne le nom d'ébullioscopes à d'autres appareils qui donnent des résultats plus sûrs et qui sont basés sur l'emploi du thermomètre. Un mélange d'eau qui bout à 100° et d'alcool qui bout à 78° possède un point d'ébullition intermédiaire à ces deux derniers, d'autant plus rapproché de 100° qu'il contient moins d'alcool, tel est le principe des ébullioscopes.

Les plus connus sont ceux de Conatz, de Malligand, de Brossard-Vidal.

Silberman a utilisé la propriété que possède l'alcool d'être trois fois plus dilatable que l'eau pour doser la quan-

tité d'alcool contenue dans du vin. Son instrument, qui porte le nom de dilatomètre alcoolique, est d'un usage peu répandu.

La méthode la plus sûre, parce qu'elle élimine toutes les causes d'erreur qui résultent de la présence dans le vin d'une masse d'autres produits que l'alcool et l'eau, est celle qui est fondée sur la distillation.

Scheffer, Gay-Lussac et Salleron, ont indiqué des appareils qui ont tous pour but la distillation du vin. Nous donnons seulement ici le procédé de Salleron le plus simple et le plus exact de tous.

L'appareil de Salleron est un alambic de très-petite dimension. Une éprouvette en verre jaugée à 100^{cc.} et 50^{cc.} est jointe à l'alambic. Pour procéder à l'essai d'un vin on remplit cette éprouvette jusqu'au trait supérieur, on introduit cette quantité de liquide dans l'alambic et on distille à douce température jusqu'à ce qu'on ait retiré la moitié du volume du vin introduit, c'est-à-dire 50^{cc.} environ. L'expérience montre que le premier tiers et à plus forte raison la première moitié du liquide qui passe renferme tout l'alcool contenu dans le vin. On ajoute au produit de la distillation la quantité d'eau nécessaire pour la ramener à 100^{cc.} volume primitif du vin. On évalue ensuite la richesse alcoolique du mélange au moyen d'un alcoolomètre centésimal, très-sensible. Un thermomètre également très-sensible est joint à l'appareil, il sert à prendre le degré de température au moment où l'on plonge l'alcoolomètre dans le liquide, afin qu'on puisse corriger les erreurs résultant des différences de température.

La richesse alcoolique d'un vin très-variable suivant les

cas, comme on peut s'en assurer en consultant le tableau suivant qui indique en volume la proportion d'alcool contenu dans cent parties de quelques vins de France.

Bagnols (1).	17	Mâcon	11
Collioure	16, 10	Orléans.	10, 66
Saint-Georges.	15	Cahors	10
Rivesaltes.	14, 60	Saint-Estèphe.	9, 75
Tavel.	14	Château-Latour	9, 33
Lunel	17, 70	Saint-Emilion.	9, 21
Grave	12, 30	Ponilly blanc	9
Beaune.	12	Château-Laffite	8, 70
Frontignan	11, 80	Château-Margaux	8, 70
Champagne mousseux	11, 17	Chablis (blanc)	7, 33
Ermitage rouge	11, 33	Saumur	9, 90
Côte-Rôtie	11, 30	Grenache	16

De ce qu'un vin contient une quantité d'alcool normale, il ne faudrait pas en conclure d'une façon absolue qu'il n'a pas été mouillé; il arrive souvent que les commerçants après avoir étendu leur vin d'une certaine quantité d'eau le ramènent au degré alcoolique voulu en y ajoutant de l'eau-de-vie de qualité inférieure.

Une pratique analogue, le vinage a même pris une grande extension depuis que le vin est soumis à des droits considérables à l'entrée des grandes villes. On vine surtout les gros vins très-colorés du midi pour porter leur titre au maximum de tolérance, c'est-à-dire à 15°. Ces vins après qu'on en a acquitté les droits d'octroi sont mouillés et ramenés à un degré alcoolique ordinaire. Dans ce cas, qui

1. Chevallier et Baudrimont, Dict. des falsifications p. 1152.

est le p' s fréquent, pour s'assurer si le vin a été additionné d'eau, il faut procéder à l'évaporation ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus et peser l'extrait sec qu'il donne.

Ce poids s'il est normal, n'est même pas encore une garantie absolue, car les fraudeurs toujours habiles à déjouer les recherches de la science ont imaginé d'ajouter aux vins vinés et mouillés des matières solubles, sucres, sels, etc.... qui augmentent le poids de l'extrait. Il a fallu alors procéder à des analyses plus exactes ; on s'est successivement efforcé de doser les matières sucrées, le bitartrate de potasse, la glycérine, l'acide succinique, et l'on est arrivé en effet par ces moyens à reconnaître que des vins avaient été mouillés après addition d'alcool et d'autres substances. Malheureusement les marchands se tiennent, eux aussi, au courant des travaux de la chimie et au bout de quelque temps, un procédé qui était sûr devient infidèle parce qu'ils ajoutent aux vins qu'ils veulent frelater les corps que les experts recherchent et dosent pour reconnaître la fraude. Il est vrai de dire qu'avec une certaine habileté on arrive toujours à les confondre parce que souvent de peur d'être pris ils ajoutent une trop grande quantité de la substance. Il est donc fort utile, sinon toujours nécessaire, lorsqu'on soupçonne un vin d'avoir été frelaté, d'avoir recours au dosage de ces divers composés chimiques.

Les vins contiennent presque toujours une petite quantité de sucre de raisin qui a échappé à la fermentation, les vins de France en renferment en moyenne deux grammes par litre, ceux de Suisse deux grammes quatre-vingts, ceux d'Allemagne de trois à dix grammes.

On emploie plusieurs méthodes pour doser les matières

sucrées des vins. On peut se servir du saccharimètre ou avoir recours à la fermentation en dosant l'acide carbonique produit. Mais exacts d'ailleurs, ces procédés sont peu commodes et on peut très-bien se contenter du suivant qui donne des résultats très-satisfaisants.

On décolore 100^{cc} de vin avec du noir animal lavé. Comme une partie du vin décoloré reste sur le filtre avec le charbon on ramène à 100^{cc} la liqueur décolorée en y ajoutant de l'eau distillée. D'autre part, on verse dans un petit ballon 10^{cc} de liqueur de Felhing que l'on porte à l'ébullition et l'on fait tomber goutte à goutte au moyen d'une burette graduée le vin décoloré, jusqu'à complète réduction du cuivre. Du volume de vin employé, il est facile en connaissant le titre de la liqueur cupro-potassique, de déduire la quantité de glucose ou de lévulose contenue dans le vin.

Cette méthode échouerait si l'on avait ajouté au vin du sucre de canne qui ne réduit pas les sels de cuivre. Si donc un vin possédait un goût doux être prononcé et qu'il ne réduisit que médiocrement la liqueur de Felhing, il faudrait faire bouillir le vin auparavant décoloré avec une trace d'acide sulfurique qui intervertirait le sucre de canne et on procéderait à un second essai avec la liqueur cupro-potassique.

La quantité de crème de tartre contenue dans les vins varie de trois à cinq grammes suivant leur âge et leur origine. Les vins fins qui ont séjourné longtemps en bouteille en contiennent moins, le tartre étant peu soluble dans le vin cristallise peu à peu et constitue la majeure partie des

dépôts que l'on trouve au fond des tonneaux et sur les parois des bouteilles.

On se contente ordinairement lorsqu'on veut connaître la quantité de bitartrate de potasse que renferme un vin de l'évaporer jusqu'à consistance d'extrait, de reprendre ce résidu par de l'alcool très-concentré en ayant soin de ne l'ajouter que par petite quantité à la fois. Il se forme un dépôt de petits cristaux colorés qui pesés donnent le poids inexact du tartre parce qu'ils sont souillés par toutes les substances insolubles dans l'alcool.

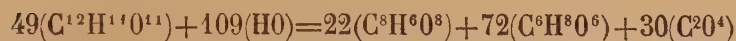
On peut encore calciner l'extrait obtenu. Il se forme du carbonate de potasse et du carbonate de chaux qui provient des sels de chaux que contient le vin. On traite par l'eau qui dissout le carbonate de potasse et laisse le carbonate de chaux, on prend ensuite le titre alcalimétrique de la liqueur au moyen d'une solution acide très-étendue et du poids du carbonate de potasse on déduit celui de la crème de tartre. Il y a dans ce procédé une légère cause d'erreur, les malates et les succinates de potasse donnent par la calcination du carbonate de potasse tout comme le bitartrate de sorte qu'on dose légèrement en plus.

Le dosage le plus exact est celui qui est donné par le procédé de M. Berthelot. Voici comment on opère :

Dans un ballon, on met 10^{cc} de vin ; on y ajoute 50^{cc} d'un mélange à parties égales d'alcool concentré et d'éther (liqueur d'Hoffman u) et on abandonne jusqu'à lendemain. On décante sur un filtre, on lave le précipité qui reste dans le ballon et celui qui est sur le filtre avec un peu de mélange d'alcool et d'éther, on introduit ensuite le filtre dans le ballon et on ajoute l'eau bouillante de ma-

nière à dissoudre toute la crème de tartre. On détermine alors le titre acide de cette solution au moyen d'une liqueur normale de baryte.

La glycérine et l'acide succinique sont contenus dans le vin ainsi que l'a démontré M. Pasteur, par suite d'une fermentation secondaire qui s'opère sur les $\frac{23}{100}$ environ de la quantité totale des matières sucrées. Ce dédoublement du glucose en glycérine et acide succinique s'effectue en vertu de la formule :



Le vin renferme en moyenne de 4 à 7 gr. de glycérine par litre. Pour la doser on en évapore 100^{cc}. en consistance d'extrait fluide, on délaye ce dernier dans 25 à 30^{cc}. d'alcool concentré qu'on ajoute petit à petit pour empêcher la formation de grumeaux sur lesquels le véhicule aurait moins d'action, on met cette liqueur alcoolique dans un flacon et on y ajoute autant d'éther qu'on y a mis d'alcool. Il ne reste en solution que la matière colorante, l'acide succinique et la glycérine. On filtre, on ajoute un peu de chaux éteinte que l'on laisse en contact. La chaux s'empare des matières colorantes et de l'acide succinique, on filtre, on lave le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther et on évapore au bain-marie jusqu'à ce que le résidu ne perde plus de son poids. Il reste une liqueur jaunâtre de saveur sucrée qui est la glycérine.

Pour doser l'acide succinique dans le vin, on procède, d'après M. Pasteur, de la façon suivante :

On prend 250^{cc} de cette liqueur, qu'on décolore en la faisant digérer avec 28 grammes de charbon

animal lavé. Le liquide décoloré est évaporé au bain-marie jusqu'à réduction à 100°. On y ajoute 5 à 6 grammes de chaux éteinte, délayée dans l'eau, pour saturer les acides et l'on poursuit l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse. Le produit est alors porté sous le récipient d'une machine pneumatique ou sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique de façon à le dessécher complètement. La masse ainsi obtenue est traitée par un mélange de 1 p. d'alcool à 90° et 1 p. 1/2 d'éther à 62°. Ce véhicule éthéro-alcoolique laisse intacts le tartrate de chaux et les matières azotées et enlève l'acide succinique à sa combinaison calcaire. On évapore avec précaution dans le vide sec et une simple pesée donne la proportion d'acide succinique contenu dans le vin.

Les vins ordinaires renferment environ 0 gr. 80 à 0 gr. 90 d'acide succinique par litre, certains vins de Bordeaux en contiennent jusqu'à 1 gr. 48 (Pasteur).

Il n'est pas nécessaire de se livrer à toutes les expériences que nous indiquons, lorsqu'on veut savoir simplement si un vin a été viné et mouillé, le litre alcoolique et le poids de l'extrait suffisent habituellement à démontrer la fraude. Mais, si on suppose que le vin a pu être fabriqué artificiellement, il faut toujours avoir recours au dosage du bitartrate de potasse, de la glycérine et de l'acide succinique.

L'absence d'une substance naturellement contenue dans le vin ou sa trop faible proportion peuvent permettre dans certains cas d'arriver à une grande certitude.

On doit, du reste, autant que possible, opérer comparativement sur des vins authentiques, de même âge et de

même origine. Ces dosages comparatifs sont d'une excellente pratique toutes les fois qu'on est appelé à examiner des produits organiques, tels que le vin et le lait, etc..., dont la composition est si variable quant aux proportions relatives des principes qu'ils renferment.

Parmi les opérations que les négociants font subir aux vins avant de les livrer à la consommation, il en est une, dont il nous reste à parler, qui est tellement générale, qu'il n'est pas de vin ordinaire débité dans une grande ville qui n'y ait été soumis. Les marchands *coupent* les petits vins du centre qui ont un bouquet et un goût estimés avec des vins du Midi, neutres en goût et chargés en couleur. Ils vendent sous le nom de vin de Bourgogne, de Mâcon, de l'Orléanais, des vins originaires de ces pays, mais la quantité en a été doublée et triplée par ce procédé, et ils arrivent ainsi à réaliser de gros bénéfices, grâce à l'habileté avec laquelle ils savent opérer ces mélanges.

Le *coupage*, lorsqu'il est fait avec des produits naturels, ne saurait être considéré comme une falsification, de même, du reste, que le *vinage* lorsqu'il est pratiqué sur des vins peu riches en alcool et dans le but de leur faire mieux supporter les transports. Mais où ces opérations deviennent une véritable fraude, c'est lorsqu'on coupe des vins naturels avec des vins qui ont été, sinon fabriqués de toutes pièces, du moins mouillés et vinés à l'excès et dont le pouvoir colorant a été augmenté artificiellement.

Cette dernière sophistication a surtout pris un très-grand développement depuis quelques années dans le Midi de la France. La cause principale qui a contribué à la grande extension de ces manœuvres frauduleuses, c'est le prix

élevé des vins teinturiers de plus en plus recherchés pour les coupages, mais il en est une autre non moins importante. Depuis que le phylloxera a détruit la plus grande partie des vignobles qui produisaient les gros vins colorés, les producteurs, voyant leur échapper une partie de leurs revenus, ont voulu suppléer à l'insuffisance de leur production, en faisant des vins de seconde cuvée et allongeant leur récolte, de sorte que les vins se trouvaient être beaucoup moins colorés. C'est pour augmenter la puissance teintoriale de leurs vins qu'ils ont eu recours à toutes sortes de substances colorantes, souvent même à des principes nuisibles à la santé, tels que la fuschine, les baies de phytolacca, etc.

Nous nous proposons dans ce travail de rechercher les moyens propres à décéler les matières ajoutées au vin dans le but d'augmenter sa couleur. Pour cela, nous passerons en revue les diverses méthodes qui ont été décrites par les auteurs qui se sont occupés avant nous de cette intéressante question ; nous donnerons les réactions qu'ils ont indiquées et lorsqu'elles ne nous paraîtront pas suffisantes, nous décrirons les procédés que de longues recherches, sur ce sujet, nous ont fait connaître comme donnant les résultats les plus certains. Mais, auparavant, nous devons étudier, avec quelque soin, le principe qui donne au vin sa belle couleur rouge-violacée.

CHAPITRE II.

DE LA MATIÈRE COLORANTE DES VINS ROUGES.

La couleur propre des vins rouges si éclatante lorsqu'ils sont récents, ne présente qu'une stabilité relative, il suffit de quelques mois pour voir cette couleur changer d'aspect et de teinte. A la nuance rouge violet des vins nouveaux succède une teinte rouge légèrement orangé; plus tard même, ils perdent encore leur intensité colorante et deviennent rouge pelure d'oignon. Il existe du reste suivant leur origine, de notables différences dans la couleur des vins de même année. Les gros vins du midi, les Roussillons, sont rouge violet bleu. Les Bordeaux rouge violet foncé, les Bourgognes plus franchement rouges. Les Mâcons et les Beaujolais sont un peu plus rouge orangé.

En dehors de ces teintes différentes, il existe entre les divers vins rouges une grande différence d'intensité de coloration. Les vins du midi, les vins dits *teinturiers* sont beaucoup plus foncés que les vins de Bourgogne et du centre. Il est souvent nécessaire de connaître l'intensité de la puissance colorante d'un vin, cette notion peut donner d'utiles renseignements dans la recherche du mouillage et du coupage; en outre il est nécessaire, lorsqu'on veut savoir si un vin a été coloré artificiellement de pouvoir le ramener à une teinte normale qui soit la même pour tous ceux que l'on veut soumettre à l'expérience.

Pour arriver à cette égale intensité de couleur on se sert de divers appareils connus sous le nom de colorimètres.

Le colorimètre de Houton-Labillardière est formé d'une petite caisse rectangulaire de quinze centimètres environ dans sa plus grande dimension. Sur le milieu de l'une des faces latérales les plus éloignées se trouve une ouverture circulaire. Sur la face opposée on a pratiqué deux petites fenêtres rectangulaires rapprochées.

Quand on veut procéder à un essai colorimétrique, on place dans la caisse derrière chaque fenêtre un tube de verre fermé par un bout. L'un des deux contient une liqueur colorée normale et l'autre le vin à essayer. On regarde alors par la petite ouverture circulaire les deux tubes au travers desquels passe un faisceau de lumière diffuse et l'on peut facilement avec un peu d'habitude apprécier si les liquides ont la même intensité colorante. S'il n'en est pas ainsi et c'est le cas ordinaire, parce qu'on emploie habituellement comme liqueur colorante normale une solution qui répond au minimum de coloration des vins naturels, on ajoute de l'eau au vin jusqu'à ce qu'il soit ramené à la teinte de la liqueur normale. Comme le tube dans lequel se fait ce mélange est gradué en centimètres cubes, il est facile d'établir le rapport qui existe entre le pouvoir colorant du vin qu'on essaye et celui de la liqueur prise pour type.

Le colorimètre de Duboscq est fondé sur le même principe que le précédent, mais il est perfectionné et les résultats qu'il donne sont beaucoup plus exacts. Il est construit de façon à ce qu'on puisse voir les deux images à la fois afin qu'on ne soit pas obligé de reporter successivement la

vue de l'un à l'autre tube. Ce résultat est obtenu au moyen d'un prisme qui fait subir une réflexion totale aux deux faisceaux qui traversent les liquides colorés de manière à les ramener tous les deux sur le champ d'une même lunette.

Les liqueurs colorées sont placées dans des tubes à fond plat que les rayons traversent dans le sens de leur longueur. Un ingénieux mécanisme permet d'augmenter ou de diminuer l'épaisseur de la couche liquide au moyen d'une vis à crémaillère située derrière l'appareil et dont le parcours est mesuré par une échelle graduée en millimètres.

Ces deux instruments ne peuvent indiquer que le rapport qui existe entre l'intensité colorante de liquides de même teinte et nous avons dit que les vins n'ont pas toujours la même. C'est pour arriver à pouvoir apprécier la teinte et l'intensité de la couleur d'un vin que M. Andrieux a construit un instrument qu'il appelle chromatomètre et dont nous empruntons la description à l'ouvrage de M. Gautier : « La couleur qui sert de terme de comparaison est obtenue dans cet instrument au moyen de la « polarisation chromatique. La lumière réfléchie sur une « plaque de porcelaine blanche se polarise à travers un « prisme de nicol, et tombe sur une plaque de quartz taillée perpendiculairement à l'axe ; la rotation d'un second « nicol analyseur porte sur un disque gradué et superposé « à la lame de quartz permet d'obtenir des couleurs variables avec le degré de rotation. D'autre part, le vin à « examiner est placé dans une petite auge, et la lumière « réfléchie sur la porcelaine le traverse sous des épaisseurs « que l'on peut faire varier en agissant sur un bouton à

« crémaillère, épaisseurs qui se mesurent avec une grande
« exactitude au moyen d'une aiguille qui se meut sur un
« disque gradué. Les deux faisceaux lumineux, celui qui
« a traversé le quartz et les nicols et celui qui a traversé
« le vin, sont réunis dans le même œil au moyen de pris-
« mes à réflexion totale. On fait mouvoir les deux disques,
« celui où s'inscrivent les degrés de rotation de l'analyseur
« et celui qui indique l'épaisseur du vin traversé, *successi-*
« *vement* jusqu'à obtenir des deux côtés l'*identité des deux*
« *teintes* et l'*égalité des deux intensités de ces teintes*. On
« obtient ainsi un double et précieux résultat. La rotation
« du disque correspondant au nicol analyseur donne sous
« forme de degrés, c'est-à-dire d'une façon absolue et que
« l'on peut toujours reproduire aisément, la *nature de la*
« *teinte* du vin qu'on examine ; la rotation du disque sur
« lequel est inscrite l'épaisseur du vin fait connaître l'*in-*
« *tensité* de cette teinte. On détermine donc à la fois avec
« cet instrument ingénieux et le *ton exact* de la couleur
« des vins et leur *coefficient de coloration*. »

On se sert encore quelquefois pour apprécier l'intensité colorante d'un vin d'une liqueur titrée d'hypochlorite de chaux. On opère dans ce cas comme pour un essai d'indigo ou de toute autre substance colorante en prenant pour type un vin donné.

La matière colorante du vin rouge paraît, au point de vue chimique, être un dérivé des matières tannantes que l'on trouve dans l'enveloppe rouge des raisins. Cette matière colorante est complexe. Elle est formée d'un mélange à proportions variables de deux principes différents.

M. Glénard professeur à la Faculté des sciences de Lyon,

a isolé en 1858 une substance colorante à laquelle il a donné le nom d'*œnoline*.

Pour obtenir l'œnoline à l'état de pureté, on traite par de l'acétate de plomb du vin rouge datant au moins d'une année. Il se forme un précipité bleu qu'on lave et dessèche avec soin à 100°. Ce précipité est alors lessivé dans un appareil à déplacement en verre, avec de l'éther anhydre chargé de gaz acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout l'oxyde de plomb soit saturé. On verse ensuite de l'éther pur pour enlever l'excès d'acide. On fait de nouveau sécher le précipité ainsi lavé puis on le fait digérer avec de l'alcool à 36°. L'alcool se charge de la matière colorante et le précipité reste décoloré. On filtre pour séparer le précipité et on évapore l'alcool au bain-marie. Quand il ne reste plus qu'une petite quantité de ce véhicule, on arrête la distillation, et lorsqu'il est refroidi on y ajoute de l'eau distillée en excès, qui précipite l'œnoline sous forme de flocons rouges. Ils n'y a plus alors qu'à la séparer par filtration.

L'œnoline ($C^{20}H^{40}O^{10}$) est une poudre rouge foncé très-peu soluble dans l'eau; insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine, soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. Sa solution alcoolique se conserve sans altération, mais si on la fait bouillir avec de l'eau elle s'altère rapidement, devient brune et insoluble dans l'alcool.

Sa solution hydro-alcoolique traitée par l'acide chlorhydrique concentré ne s'altère pas.

L'acide azotique même en solution faible la décolore.

Le chlore la détruit et la transforme en une substance jaune soluble.

La potasse la fait virer au bleu.

L'eau de chaux donne un précipité feuille morte.

Le bicarbonate de soude une coloration bleue.

Le chlorure de baryum un précipité bleu.

L'alun et le carbonate de soude une laque lilas.

L'acétate de plomb un précipité bleu.

L'azotate de protoxyde de mercure donne un précipité couleur lie de vin.

L'acétate de cuivre un précipité marron.

Le nitrate d'argent un précipité brun (1).

Mulder a, en 1856, donné le nom d'*œnocyanine* à une substance qu'il a isolée des vins rouges et qui ne donne pas lieu aux mêmes réactions que l'œnoline de Glénard.

Voici comment on la prépare.

On traite un vin nouveau par l'acétate de plomb, le précipité bleu lavé et mis en suspension dans l'eau est décomposé par l'hydrogène sulfuré. On lave le sulfure avec l'eau jusqu'à ce qu'elle passe incolore. Pour isoler la matière colorante qui est restée avec le sulfure de plomb, on traite ce dernier par l'alcool aiguisé d'acide acétique qui la dissout. On distille pour séparer l'alcool, on reprend par l'éther, qui dissout les matières grasses et laisse l'œnocyanine à l'état de pureté.

L'œnocyanine de Mulder est une substance bleue, soluble dans l'éther acétique et butyrique, dans l'alcool acidifié avec de l'acide acétique ou tartrique, dans l'eau également mélangée d'acide acétique.

Elle est insoluble dans l'eau pure, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine.

1. Glénard, *Journal de pharmacie et de chimie*. T. XXXV.

L'ammoniaque verdit sa dissolution dans l'acide acétique et l'altère rapidement en donnant une substance brune.

La solution d'œnocyanine dans l'alcool tartrique forme avec l'azotate d'argent un précipité rouge foncé.

L'acétate d'alumine donne un précipité violet.

L'acétate de plomb un précipité bleu pur (1).

Comme on le voit, l'œnoline et l'œnocyanine ne possèdent pas tout-à-fait les mêmes réactions. Si, d'autre part, on cherche à caractériser les propriétés de la matière colorante intégrale du vin en y ajoutant les mêmes réactifs, on remarque qu'on obtient des précipités de coloration intermédiaire à celles que nous venons d'indiquer comme propres à chacune de ces deux substances. N'est-ce pas là une preuve qu'elles existent toutes les deux dans les vins rouges, surtout dans les vins nouveaux si remarquables par leur belle couleur violette qui passe si franchement au vert par l'ammoniaque ? De plus, lorsqu'on suture en partie avec un alcali faible un vin jeune du midi, on voit d'abord se précipiter une matière bleue, ce n'est que lorsqu'on ajoute une plus grande quantité de réactif qu'on voit apparaître la matière colorante violette.

Nous croyons donc devoir admettre que l'œnoline et l'œnocyanine existent toutes les deux dans la plupart des vins rouges de notre pays, mais elles ne s'y trouvent pas dans tous en même proportion. Les vins du Roussillon, du midi en général, contiennent plus d'œnocyanine, matière bleue qui rougit en liqueur acide, que ceux de la Bourgogne et du Beaujolais.

1. Mulder, *Chemie des Weines*. Leipzig, 1856, p. 228.

Les vins en vieillissant perdent une grande partie de leur œnocyane, d'abord parce qu'elle se dépose avec le tartre au fond des tonneaux et sur les parois des bouteilles, et ensuite parce qu'elle se transforme probablement par suite d'une lente oxydation en œnoline. C'est ce qui explique pourquoi les vins prennent en vieillissant cette teinte pelure d'oignon, cette couleur rancio qui diffère essentiellement de celle des vins nouveaux.

Voici du reste, une expérience qui nous est propre et qui vient à l'appui de ce que nous venons de dire au sujet de l'œnocyane.

Si dans un verre à expérience, on agite du vin nouveau avec un grand excès de chaux hydratée et si on laisse déposer, la liqueur jaune brunâtre surnageante jouit de la propriété de se colorer en rouge plus ou moins intense par l'addition d'un acide. Cette réaction n'a pas lieu si on opère sur des vins ayant plus d'une année d'existence qui ne contiennent plus d'œnocyane.

Cette réaction nous permet de distinguer les vins nouveaux d'avec les vins datant de plus d'une année.

On a indiqué une troisième matière colorante qui existerait dans les vins, cette substance désignée par M. Falières sous le nom de matière colorante jaune et par Mulder sous celui d'acide mélano-tannique ne nous paraît être que le tannin qu'on trouve dans tous les vins.

Pour l'extraire il suffit d'agiter vivement une certaine quantité d'éther avec du vin ; lorsque les liquides se sont séparés, on décante l'éther qui est parfaitement incolore et qui contrairement à ce qui a été écrit plusieurs fois ne se colore pas lorsqu'on l'expose à la lumière.

En laissant évaporer l'éther il reste dans la capsule une substance pâteuse qui traitée par l'ammoniaque se colore en jaune foncé, et en brun-noirâtre par le perchlorure de fer. L'acide tannique extrait de l'écorce de chêne ou de la noix de Galle donne lieu aux mêmes réactions.

CHAPITRE III.

DES SUBSTANCES MINÉRALES EMPLOYÉES POUR AUGMENTER OU AVIVER LES COULEURS DES VINS ROUGES. —

PLATRE. — ALUN.

Si nous définissons le vin « une liqueur alcoolique obtenue par la fermentation du jus de raisin, sans la moindre addition d'autres substances » il faut considérer comme fraude certaines opérations que les producteurs font subir à leurs vins, soit dans le but de les rendre plus colorés soit pour leur permettre de supporter plus facilement les transports. Au nombre de ces pratiques il faut citer le *plâtrage* et l'*alunage*.

PLATRAGE.

L'usage de plâtrer les vins est tellement répandu dans certains départements du midi (tels que l'Hérault, les Pyrénées-Orientales, le Var), qu'on peut admettre sans crainte d'être taxé d'exagération, que la presque totalité des produits de ces pays ont été soumis à cette opération.

Le plâtrage se pratique de deux façons différentes : quelquefois on introduit dans les tonneaux le sulfate de chaux dans les proportions de deux kilogrammes par cent litres de vin, on laisse déposer et on décante. Généralement on saupoudre de plâtre les raisins écrasés, avant de les introduire dans la cuve à fermentation. Cette pratique est depuis fort longtemps en usage dans le midi, mais elle a pris une

grande extension lorsque l'oïdium est venu frapper les vignes de cette région de la France. A cette époque on employa le plâtrage pour détruire ce champignon qui en dehors de son action nuisible sur la production du raisin donnait encore au peu de vin obtenu le défaut de ne pouvoir se conserver sans altération. Bien que l'oïdium ait presque entièrement disparu, cet usage s'est conservé, les producteurs trouvant certains avantages à cette pratique.

On a comparé le plâtrage des vins au collage. De fait, il agit à peu près de la même façon sur les vins, mais il a surtout pour but de précipiter les matières insolubles du vin et de donner à sa couleur un éclat remarquable qui en augmente la valeur commerciale, en outre il permet à ces vins de mieux supporter les voyages.

On s'est beaucoup préoccupé dans le monde scientifique de l'influence que le plâtrage pouvait avoir sur la santé des consommateurs. M. Chancel, ne se basant que sur la meilleure conservation des vins très-riches en matière colorante et en crème de tartre lorsqu'ils ont été soumis au plâtrage, avait cru reconnaître certains avantages à cette opération. M. Glénard dit « que la quantité de sulfate de potasse qui remplace le tartre a moins d'action sur l'économie que ce dernier et ne cause pas comme lui dans les vins nouveaux un sentiment d'ardeur à l'estomac. Mais, les travaux de M. Poggiale, en 1859, ceux de MM. Bussy et Baignet, en 1865, ont prouvé que le plâtrage ne pouvait être que nuisible à la santé publique, attendu que le plâtre, en agissant sur le tartrate acide de potasse, donne naissance à du bisulfate de potasse, sel à la fois corrosif et purgatif par son sulfate de potasse.

Mais, il faut pour cela, que le vin ait été plâtré à outrance, si l'on n'a ajouté au vin qu'une petite proportion de sulfate de chaux, le danger disparaît tout-à-fait. L'administration de la guerre, suivant les conclusions du rapport de la commission de santé présidée par M. Poggiale, a admis qu'on ne refuserait les vins que lorsqu'ils contiendraient plus de 4 grammes de sulfate de potasse par litre, ce qui, comme nous le verrons plus loin, indique que si le vin a été plâtré ce n'est que très-légèrement.

Ici, se présente une autre question. Un vin plâtré doit-il être considéré comme un produit falsifié et un acheteur peut-il le refuser ?

On a dit que le plâtrage ne devait pas être regardé comme fraude sur la marchandise vendue, puisqu'il n'augmente pas la quantité de vin produite et qu'il n'est employé que pour donner plus de brillant à la couleur et une meilleure conservation.

La jurisprudence en France n'est pas toujours de cet avis et nous croyons qu'un commerçant qui vend du vin plâtré, même légèrement, est tenu de le déclarer à l'acheteur, afin de se mettre à couvert.

Voyons maintenant ce qui passe dans le vin auquel on a ajouté du plâtre.

Le sulfate de chaux est aussi peu soluble dans le vin que dans l'eau, mais sa solubilité est considérablement augmentée par la fermentation, à mesure que le plâtre se dissout, il est décomposé par le bitartrate de potasse et une nouvelle quantité prend sa place, il se produit ainsi d'assez notables proportions de sulfate de potasse soluble et de tartrate de chaux insoluble.

Cette réaction s'accomplit suivant la formule :



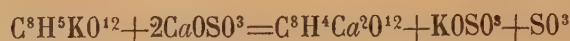
Il se produit encore une double décomposition analogue à la précédente entre le sulfate de chaux et le phosphate de potasse qui sont contenues dans le vin et il en résulte un phosphate de chaux insoluble. Il est bon de dire toutefois que l'acide phosphorique n'est pas précipité entièrement. Cette précipitation de l'acide phosphorique est produite surtout, d'après M. Poggiale, par le carbonate de chaux que renferme le plâtre.

Ainsi donc le résultat immédiat du plâtrage est de priver le vin de son acide tartrique, d'une partie de son acide phosphorique et d'augmenter au contraire considérablement sa quantité de sulfate de potasse, comme on peut s'en rendre compte dans les tableaux comparatifs suivants qui sont empruntés au travail de M. Poggiale.

NOMS DES SELS	VINS DE					
	MONTPELLIER		VAR		PYRÉNÉES-ORIENTALES	
	Non-plâtré	Plâtré	Non-plâtré	Plâtré	Non-plâtré	Plâtré
Sulfate de potasse (1)	0.395	2.996	2.312	4.582	0.367	7.388
id. de chaux....	»	0.235	»	0.298	»	0.365
Carbonate de potasse	1.869	»	0.837	»	1.363	»
Phosphate de potasse	QUANT. SENS.	»	»	»	»	»
id. de chaux.						
id. de magnésie	0.525	0.995	0.305	0.415	0.395	1.420
Alumine						
Silice et oxyde de fer.	0.035	0.055	0.080	0.070	0.065	0.085
Chaux.....	0.082	0.142	0.137	0.105	0.097	0.334
Magnésie.....	0.006	0.057	0.137	0.168	0.135	0.512
Chlorures.....	traces	QUANT. SENS.	»	»	traces	traces
Résidus de 1 lit. de vin	2.912	4.480	3.808	5.636	2.422	10.104

1. Chevallier et Baudrimont. *Dict. des Falsif.*, p. 4205.

M. Personne prétend que le plâtrage agit sur la couleur des vins en leur donnant cet éclat si estimé des acheteurs par une petite quantité d'acide sulfurique qui se trouve mis en liberté par suite de la réaction.



Mais si l'on veut mettre cet acide sulfurique en évidence on ne le peut, car par la concentration de la liqueur il se produit une réaction inverse.

Si la précipitation des tartrates de chaux favorise la clarification des vins et évite une de leurs principales maladies, la transformation tartrique, elle les prive d'autre part de leur acide tartrique qui est l'élément principal de l'amélioration des vins. Les vins en effet lorsque la fermentation tumultueuse a cessé, sont encore soumis à des modifications et à des fermentations insensibles dans lesquelles se développe le bouquet et le parfum. Ces fermentations secondaires ne sont dues qu'à la présence de l'acide tartrique.

On doit supposer qu'un vin est plâtré toutes les fois qu'il précipite abondamment par les sels de baryte et l'oxalate d'ammoniaque. Pour s'en assurer il faut doser l'acide sulfurique combiné qu'il renferme. On prend une quantité de vin donnée, on la porte à une température voisine de 100°, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on verse une solution de chlorure de baryum en ayant soin d'agiter. Il se forme un précipité blanc de sulfate de baryte, on le laisse déposer un instant et lorsque les couches supérieures du liquide sont éclaircies, on porte à la surface de celui-ci une goutte de chlorure de baryum, au moyen d'une baguet-

te, si tous les sulfates ont été décomposés il ne se forme plus de précipité. On agite de nouveau, et on abandonne au repos pendant 24 heures. Le lendemain on verse sur un filtre, on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. On fait sécher le filtre à l'étuve et on le brûle dans une petite capsule. Par cette incinération il se réduit un peu de sulfate de baryte qui se transforme en sulfure de baryum. Pour remédier à cet inconvénient on ajoute après l'incinération un peu d'acide azotique qui transforme le sulfure en sulfate. On calcine au rouge pour chasser l'excès d'acide azotique, on lave une dernière fois le précipité calciné, avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau qui dissolvent en grande partie les substances étrangères qui proviennent du vin. Ce lavage se fait dans la capsule même et par décantation. On dessèche, on pèse et du poids de sulfate de baryte on déduit celui du sulfate de potasse qui est contenu dans le vin essayé. Il n'est pas nécessaire de tenir compte du poids des cendres du filtre que les divers lavages acides ont enlevées.

Nous voyons dans le tableau précédent que les vins non plâtrés, les plus riches en sulfate n'en contiennent que 2 gr. 31 par litre, la plupart des vins naturels en renferment même beaucoup moins, si donc l'analyse précédente a démontré qu'un vin contient plus de 2 gr. 50 de sulfate on doit en conclure qu'il a été plâtré.

M. Poggiale, dans le rapport que nous avons déjà cité admet qu'un vin est sans danger pour la santé, lorsqu'il ne contient que 4 gr. de sulfate de potasse par litre. Tout vin qui en renferme davantage est refusé par les commissions du ministère de la guerre. Elles emploient pour essayer les

vins un procédé simple et commode. On fait une liqueur titrée de chlorure de baryum en faisant dissoudre 4 gr. 781 de ce sel dans un litre d'eau. On l'acidule légèrement avec une goutte d'acide chlorhydrique. 10 cent. de ce liquide ajouté à 10 cent. de vin donnent un précipité qu'on sépare par filtration. Si le vin ne renferme que 4 gr. de sulfate de potasse par litre, le liquide filtré ne doit plus précipiter par la solution de baryte.

On peut encore reconnaître qu'un vin a été plâtré à la présence dans cette liqueur d'une quantité anormale de sel de chaux, sulfate ou phosphate.

On dose la chaux à l'état d'oxalate.

Dans la recherche du plâtrage des vins on peut se servir utilement du poids d'extrait sec fourni par un vin, ainsi que du poids des produits qui résultent de l'incinération de cet extrait.

Le plâtrage augmente en général de 3 gr. 7 à 3 gr. 9 le poids moyen des extraits obtenus comme nous l'avons indiqué à la page 3.

L'analyse de douze vins plâtrés du midi ont donné en moyenne à M. Gautier 22 gr. 6 d'extrait sec par litre, tandis que douze vins de la même région non plâtrés ont donné seulement une moyenne de 18 gr. 9 d'extrait. L'augmentation moyenne est donc pour lui de 3 gr. 7.

La quantité de sulfate de potasse qui existe dans un vin plâtré est ordinairement plus considérable de ce chiffre de 3 gr. 7 à 3 gr. 9. Elle est de 6 gr. environ mais il faut déduire de ce poids celui de la crème de tartre primi-

tive que l'on trouve dans ces vins dans les proportions de 2 gr. en moyenne.

On observe de même dans les vins plâtrés une augmentation du poids des cendres obtenues par la calcination de l'extrait. Elles renferment plus de chaux que celles qui résultent de l'incinération d'un vin naturel.

ALUNAGE.

L'alunage se pratique aujourd'hui dans plusieurs contrées de la France et principalement en Bourgogne dans le triple but de rehausser la couleur, de clarifier et de mieux assurer la conservation des vins d'exportation. L'alun donne surtout aux vins une saveur styptique analogue à celle du vin de Bordeaux, il leur rend une partie du goût qu'ils ont perdu par l'addition d'eau. C'est une fraude qui, suivant les proportions dans lesquelles elle a été opérée, peut être très-nuisible au consommateur; aussi allons-nous passer en revue tous les procédés qui ont été indiqués pour la découvrir.

Le premier réactif à employer pour la recherche de l'alun est le chlorure de baryum qui nous indiquera si le vin contient une quantité anormale d'acide sulfurique et par conséquent de sulfates solubles, qui ne pourront provenir que du plâtrage, comme nous l'avons déjà dit, ou de l'addition d'alun.

Suivant l'indication que fournira ce réactif on devra opérer le dosage de l'acide sulfurique comme nous l'avons indiqué à l'article plâtrage, et procéder à la recherche de l'alumine.

Plusieurs procédés ont été donnés pour arriver à ce but. Suivant M. Lassaigue lorsqu'on porte à l'ébullition pendant quelques minutes un vin rouge quelconque additionné d'une très-petite quantité d'alun, il se trouble peu à peu et donne lieu à un précipité floconneux qui par le repos et le refroidissement se rassemble au fond du vase en une laque colorée complètement insoluble. En isolant ce dépôt et en le calcinant on obtient un résidu blanc pulvérulent qui présente les caractères de l'alumine.

Il résulte des expériences de M. Lassaigue qu'on peut par ce procédé déceler $\frac{1}{2000}$ d'alun potassique dans un vin rouge.

Ce même auteur conseille encore de rechercher l'alumine par le procédé suivant : on précipite la matière colorante, les tartrates, les sulfates, les chlorures et les phosphates contenus dans le vin au moyen de l'acétate neutre de plomb. On filtre et on soumet le liquide ainsi obtenu à l'action d'un courant de gaz hydrogène sulfuré, pour éliminer l'excès de plomb. On chauffe ensuite pour chasser le gaz excédant, on filtre et on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'alumine.

D'après M. Béraud si on ajoute une petite quantité d'eau de chaux à un vin naturel, le mélange abandonné à lui-même pendant quarante-huit heures donne des cristaux de tartrate de chaux. L'alun jouissant de la propriété d'empêcher cette cristallisation, on peut conclure qu'un vin est falsifié lorsque additionné d'une petite quantité d'eau de chaux, il ne donne pas de cristaux après 48 heures de repos surtout si l'on joint à cette donnée celle qui résulte de la saveur et de la réaction avec le chlorure de baryum.

M. Hugounenq dose l'alumine en versant du chlorure de baryum dans 500 gr. de vin, jusqu'à cessation de précipité, il filtre de nouveau et dans la liqueur claire ajoute une assez grande quantité de noir animal bien lavé, pour le décolorer, puis précipite l'alumine dans la liqueur filtrée par un léger excès d'ammoniaque. L'alumine se précipite sous forme gélatineuse, on la recueille sur un filtre, on la lave avec de l'eau distillée et après dessication on pèse exactement. En déduisant le poids du filtre on obtient celui de l'alumine.

M. Carles décolore le vin par le noir animal lavé et ajoute au vin décoloré une petite quantité de carbonate d'ammoniaque. Si le vin est naturel, le liquide reste limpide, s'il renferme de l'alun, le liquide se trouble et il se forme un précipité blanc floconneux dans lequel on peut constater à l'aide du chalumeau et du nitrate de cobalt, les caractères de l'alumine.

D'après M. Barreswil, le noir animal pouvant contenir et céder alors du phosphate de chaux que l'opérateur pourrait prendre pour de l'alumine il semble préférable pour décolorer le vin, de l'évaporer en consistance sirupeuse, d'étendre le résidu de son volume d'acide chlorhydrique, de porter à l'ébullition et d'y ajouter peu à peu du chlorate de potasse en excès. On obtient ainsi un liquide dépourvu de tout composé organique dans lequel on dose l'alumine par les procédés ordinaires.

M. Brun dose l'alumine en traitant à chaud 200 gr. de vin par un excès d'acétate de plomb. La liqueur filtrée contient encore la chaux, la potasse, le fer, l'alumine, l'état d'acétate plus un excès de plomb. Il traite alors cette liqueur par l'acide sulfurique qui précipite toute la chaux et le plomb. Il

filtre de nouveau et ajoute un grand excès d'ammoniaque qui précipite l'alumine en flocons gélatineux. Cette alumine est alors recueillie sur un filtre, desséchée, calcinée, puis pesée. On devra déduire de ce poids celui descendres du filtre.

M. Maumené conseille d'isoler directement l'alumine en réduisant par évaporation plusieurs litres de vin au dixième de leur volume primitif et en continuant la concentration sous une cloche, en présence d'un bain d'acide sulfurique concentré, l'alun se dépose alors en cristaux octaédriques faciles à caractériser.

Le vin naturel renferme toujours une petite quantité d'alumine. On ne doit conclure à l'alunage, que lorsqu'on est arrivé par le dosage à démontrer que le vin suspect renferme plus de 0,03 centigr. d'alumine par litre. La grande quantité d'acide sulfurique que quelques chimistes avaient trouvée dans des vins suspects en même temps qu'une petite quantité d'alumine, les avait portés à conclure que les vins étaient alunés, tandis qu'ils étaient simplement plâtrés. Ils n'auraient pas commis cette erreur s'ils avaient dosé en même temps la crème de tartre contenue dans le vin, car tandis que le plâtrage jouit de la propriété de précipiter les tartrates, l'alun au contraire n'a aucune action sur ces sels et l'alumine que l'on rencontre le plus souvent dans les vins plâtrés y est apportée par le plâtre qui est généralement alumineux.

L'expert qui est appelé à rechercher les falsifications des vins doit toujours rechercher et doser l'alumine, car souvent les résultats qu'il obtient pour cette substance peuvent le mettre sur la voie pour arriver à connaître certaines colorations artificielles, comme nous le verrons plus loin.

CHAPITRE IV.

DE LA COLORATION ARTIFICIELLE, DES VINS PAR LA FUCHSINE.

Les dérivés colorants des goudrons de houille, la *fuchsine*, les *sels de rosaniline*, les *rouges* et *violet*s d'*aniline*, et même le *grenat* qui est un produit secondaire de la fabrication des précédents, composés peut-être toxiques par eux-mêmes et sûrement toxiques par l'arsenic qu'ils renferment, ont été très-employés dans ces derniers temps pour la coloration artificielle des vins. Ces substances qui possèdent un pouvoir colorant considérable sont employées quelquefois seules, mais le plus souvent mélangées à des matières colorantes jaunes ou brunes et surtout à du caramel de sirop de glucose, dans le but, de masquer leurs réactions et de diminuer la vivacité de leur ton rose ou violet, qui est généralement beaucoup plus prononcé que celui du vin naturel.

Tous les produits vendus publiquement dans certaines villes sous le nom de *caramel*, *colorine*, *cramoisine*, *scarlatine*, *purpurine*, *carotine*, etc., ne sont autre chose que du caramel de glucose ou des extraits sans saveur colorés par des dérivés des goudrons de houille.

Quoique ces moyens de coloration soient moins employés aujourd'hui, grâce à la sévérité avec laquelle on a poursuivi les falsificateurs et au zèle qu'ont déployé les experts

pour arriver d'une manière infailible à reconnaître cette fraude, nous allons cependant énumérer les principaux procédés par lesquels on arrive à trouver la fuchsine et ses congénères dans les vins qui en contiennent.

M. Falière a recommandé le mode d'essai suivant : on agite 5^{cc} de vin avec un léger excès d'ammoniaque dans un flacon de 30^{cc}. On achève de remplir celui-ci avec de l'éther pur. Après repos on décante dans un tube à essai une partie de l'éther surnageant et on lui ajoute quelques gouttes d'acide acétique : si le vin contient de la fuchsine l'éther se colore en rose. L'addition de quelques gouttes d'eau qui viennent occuper la partie inférieure du tube et dans lesquelles se montre la matière colorante, rend la réaction plus nette.

M. Armand Gauthier a heureusement modifié ce procédé : au lieu d'opérer sur 5^{cc} de vin, il opère sur 50^{cc} et a le soin de chauffer légèrement le vin avec l'ammoniaque avant d'ajouter l'éther dont le volume doit être égal à trois fois celui du vin soumis à l'expérience. Par ce moyen il est sûr de déplacer toutes les bases colorées qui à froid échappent quelquefois à l'action de l'ammoniaque.

Avant de traiter l'éther par l'acide acétique, il l'évapore presque entièrement, ce qui lui permet de déceler de bien moindres quantités de fuchsine.

Il arrive quelquefois que l'éther se colore en rose avant l'addition de l'acide acétique et par la seule évaporation de l'éther, coloration qui pourrait faire confondre la fuchsine avec l'orseille qui donne la même réaction, mais si on ajoute à l'éther une goutte d'ammoniaque la fuchsine se décolore tandis que l'orseille vire au violet.

M. Jacquemin a indiqué un procédé qui est encore plus sensible que celui de M. Falières.

Il chauffe dans une capsule de porcelaine 100 à 200^{cc} de vin jusqu'à évaporation complète de l'alcool, puis traite à froid par 20^{cc} d'ammoniaque et dissout par l'éther la fuchsine ammoniacale, comme par le procédé Falières, recueille la couche éthérée dans un ballon et l'évapore en présence d'un morceau de laine blanche à broder qui prend une nuance fuchsine caractéristique.

Ce procédé, qui est peut-être un peu plus long que le précédent, a l'avantage de décélér les quantités très-faibles de fuchsine et de produire une pièce à conviction.

On doit à M. Fordos la modification suivante du procédé de M. Jacquemin.

Il traite le vin ammoniacal par son volume de chloroforme, celui-ci s'empare de la rosaniline ammoniacale, il le décante, le sèche au papier et l'évapore en ajoutant au résidu un peu d'eau et un échantillon d'étoffe de soie blanche et de grandeur déterminée. Celle-ci se charge peu à peu de la matière colorante et prend une teinte proportionnelle à la quantité de fuchsine.

Par ce procédé on pourrait au moyen d'une échelle de teinte doser approximativement la fuchsine.

Le procédé de M. Didelot, plus commode mais moins sensible que les précédents, repose sur la propriété que possède le *fulmicoton* de fixer les matières colorantes. Il fait infuser pendant quelque temps une bourre de fulmicoton dans 20^{cc} de vin et le lave ensuite à grande eau.

Si le vin est naturel le fulmicoton se décolore presque

entièrement par l'eau. Si le vin est fuchsiné le fulmicoton reste coloré en rose.

L'orseille et quelques autres matières colorantes jouissent aussi de la propriété d'être fixées par le fulmicoton, mais tandis que le fulmicoton fuchsiné se décolore par l'ammoniaque et reprend sa couleur rose par les acides, les autres matières colorantes passent au vert par le même réactif.

M. Jaillard reconnaît qu'un vin a été coloré par la fuchsine de la manière suivante :

Dans une fiole de 120 à 130^{cc} il introduit 50 gr. du vin à examiner, puis 10 gr. d'acétate de plomb et ajoute enfin 20 gr. d'alcool amylique. Il agite vivement le mélange, si l'alcool amylique se sépare incolore cela prouve que le vin n'a pas été coloré par la fuchsine ; si au contraire il se présente avec une teinte rouge, cela prouve que le vin a été additionné d'une certaine quantité de cette substance.

Le procédé de M. Yvon modifié par M. Latour donne aussi d'excellents résultats.

On traite 25 à 30^{cc} de vin par 2 gr. de charbon animal lavé aux acides et l'alcool, on agite quelque temps le vin avec le noir et on filtre. Le vin passe en partie décoloré et entièrement privé de fuchsine qui reste sur le charbon animal. On lave le noir à l'eau, on le sèche exactement et on le traite par 5 gr. d'ammoniaque et 100 gr. d'éther qui se colore en rose en reprenant au noir la fuchsine qu'il avait enlevée au vin. Ce procédé ne peut s'appliquer qu'à la recherche de la fuchsine proprement dite.

M. Bouillon indique le mode opératoire suivant pour reconnaître la fuchsine dans les vins.

On évapore dans une capsule 500^{cc} de vin jusqu'à ce que le volume soit réduit à environ 125^{cc}. On retire la capsule du feu et l'on ajoute 20 gr. de nitrate de baryte cristallisé. On agite et laisse refroidir, on verse sur un filtre et le précipité est lavé à l'eau distillée de façon à obtenir en tout 125^{cc} de liqueur filtrée. On s'assure par l'addition de quelques cristaux d'hydrate de baryte que la précipitation est complète et dans le cas contraire on refiltre la liqueur.

Cela fait on agite vivement le liquide dans un flacon avec 50 à 60^{cc} d'éther pur. Après un instant de repos on décante l'éther, on le met dans une capsule de porcelaine avec une goutte d'acide acétique à 8°, quelques gouttes d'eau distillée et une petite floche de soie de 10 fils de un centimètre de longueur.

Si le vin contient une quantité notable de fuchsine, l'éther se colore en rose. Dans le cas où n'y en a qu'une très-petite quantité on évapore l'éther, la matière colorante se condense dans les quelques gouttes d'eau et se fixe sur les fibres de la soie.

D'après l'auteur ce procédé bien exécuté décèle un millionième de fuchsine.

Afin de rendre la recherche de la fuchsine à la portée des employés de l'octroi ou de la douane, M. Husson a proposé un procédé simple qui consiste à introduire quelques grammes de vin dans une fiole et à lui ajouter un excès d'ammoniaque, tout le liquide prend une couleur vert sale. On plonge alors dans ce liquide un morceau de laine blanche à tapisserie. Lorsque celle-ci est bien imbibée on la retire, on la dispose verticalement et on fait couler le long du fil une goutte d'acide acétique.

Si le vin est naturel la laine reprend sa couleur blanche, s'il est fuchsiné elle se colore en rose.

La méthode de M. Girard a l'avantage sur les précédentes de permettre de caractériser chacun des sels d'aniline. Voici comment il opère :

Il prend 150 ^{cc} du vin suspect, le sature par un léger excès d'eau de baryte ou d'une solution de potasse ou de soude, de manière à rendre la liqueur alcaline, puis ajoute 25 à 30 ^{cc} d'éther acétique ou d'alcool amylique, agite, laisse reposer, décante l'éther ou l'alcool amylique et évapore rapidement en présence de quelques fils de soie (3 ou 4 au plus).

Lorsqu'on a obtenu sur la soie une coloration rouge, il suffit, pour distinguer si cette teinte est fournie par la *rosaniline* ou la *safranine*, de verser dessus quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

La *rosaniline* se décolore et donne une nuance feuille morte. L'eau en excès la ramène à sa couleur primitive.

Dans les mêmes conditions, la *safranine* passe au violet, au bleu foncé, et enfin au vert clair. Par l'eau les mêmes réactions se produisent, mais en sens inverse jusqu'à la couleur primitive.

Par le même réactif, les *violet*s solubles donnent une coloration bleue verdâtre, puis jaune.

Par l'acide chlorhydrique, la *mauvaniline* donne une nuance bleu indigo, puis jaune. L'eau en excès vire la solution au violet rouge.

La *chrysotoluidine* ne se décolore pas par l'acide chlorhydrique. On la caractérise en faisant bouillir l'étoffe avec un

peu de tuthie qui la décolore et la couleur reparaît au contact de l'air.

Le *brun d'aniline* ou *brun de phényline-diamine* se fixe directement sur le tissu en jaune-rouge virant au rouge brun foncé par l'acide chlorhydrique.

On distingue les roses d'aniline de la cochenille au moyen de l'hyposulfite de soude, qui décolore immédiatement l'aniline et ne décolore que lentement la cochenille.

Nous devons dire en terminant que l'expert devra rechercher l'arsenic dans tout vin qui lui paraîtra frelaté par les dérivés colorants du goudron de houille.

CHAPITRE V.

COLORATION ARTIFICIELLE DES VINS AU MOYEN DES MATIÈRES VÉGÉTALES. — PROCÉDÉS GÉNÉRAUX INDIQUÉS POUR LES RECONNAITRE.

Avant l'emploi de la fuchsine et de ses congénères, on avait toujours eu recours pour colorer les vins artificiellement à des produits d'origine végétale. Depuis qu'on a indiqué des procédés exacts pour décèler la présence de ces dérivés de l'aniline, depuis surtout qu'on a montré le danger pour les consommateurs et que les tribunaux ont sévèrement condamné les falsificateurs, les commerçants sont revenus aux anciens procédés. Aujourd'hui c'est presque absolument avec des principes extraits du règne végétal, qu'on augmente la puissance colorante des vins. Les matières colorantes résident suivant les plantes dans des parties différentes. Les couleurs végétales employées dans l'industrie sont extraites habituellement des racines ou des tiges, comme la garance, l'orcanette, les bois de campêche, de Fernambouc et de Sainte-Marthe et le santal rouge. Parmi ces produits, il n'y a guère que les bois de campêche de Fernambouc, de Sainte-Marthe et l'orcanette qui aient servi à falsifier la couleur des vins. Les trois premiers donnent au vin un aspect vieux et une couleur rancio, s'ils sont employés à l'état naturel, mais additionnés d'une minime quantité de sulfate double d'alumine et de potasse,

ils lui communiquent la belle couleur que l'on recherche pour les vins.

La *racine de garance* et le *santal* donnent au vin une teinte franchement jaune orangé qui diffère assez de celle du vin ordinaire.

Les falsificateurs ont souvent recours aux pétales et aux baies de certaines plantes.

Les *fleurs de rose rouge de coquelicot* et de *rose trémière* donnent des infusions d'un beau rouge violet qui, par l'action des acides du vin prennent des teintes très-analogues à la couleur naturelle de ce dernier.

Les baies les plus employées pour donner au vin une couleur plus foncée sont celles de *sureau*, *d'hieble*, *de troëne*, *de myrtille*, de *phytolacca* et de *garance voyageuse*. Comme nous le verrons plus loin les vins frelatés, soit avec les sucres fermentés, soit avec les infusions de ces baies sont les plus difficiles à reconnaître.

On a employé aussi quelquefois le fruit du mûrier noir.

Comme matière colorante ayant servi à frelater les vins, il nous faut citer encore le suc de *betterave rouge* et les produits obtenus au moyen de certaines plantes, tels que *l'orseille* et *l'indigo* et enfin un principe d'origine animale, mais que nous croyons devoir indiquer en même temps que les précédents, le *carmin de cochenille*.

Parmi toutes les substances colorantes que nous venons d'énumérer il en est quelques-unes qui jouissent de la propriété de céder à l'éther une partie de leur principe colorant, principe qui se manifeste surtout par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque dans l'éther préalablement

décanté ; il ne reste plus alors qu'à les caractériser, nous verrons plus loin comment on y arrive.

Ce moyen qui permet de séparer immédiatement un premier groupe de produits employés à falsifier la couleur des vins bien qu'il ait été publié depuis longtemps (1), n'a pas été suivi par la plupart des auteurs qui ont traité de cette question. Nous verrons cependant qu'il est on ne peut plus utile quand on a affaire à des vins artificiellement colorés avec les *bois de Sainte-Marthe*, de *Fernambouc* et de *campêche*, la *cochenille* et l'*orseille*.

Le vin pur agité vivement avec de l'éther ne lui cède pas sa matière colorante, mais si l'on verse dans cet éther, préalablement séparé du vin par décantation, quelques gouttes d'ammoniaque liquide, l'alcali va se réunir au fond du tube dans lequel on fait cette expérience et se colore en jaune sale. Cette coloration est due à une petite quantité de tannin du vin, que l'éther dissout et que l'ammoniaque brunit légèrement (2).

Pour arriver à caractériser les autres substances végétales introduites dans le vin rouge, on s'est servi de nombreux procédés dont les principaux sont établis sur la propriété que possèdent presque toutes les matières colorantes extraites des plantes, de changer de couleur en présence des bases. La couleur naturelle du vin se modifie elle-même sous l'influence de ce réactif, mais la teinte qu'elle prend diffère un peu de celles que prennent les autres matières colorantes.

1. Colignon. Répertoire de pharmacie T. XII, P. 83.

2. Voir Page 28.

M. Carles, de Bordeaux, a conseillé de verser un filet de vin dans de l'eau potable (et même dans de l'eau calcaire) contenue dans un vase à fond blanc puis d'exposer ce mélange à l'air pendant quelques heures. S'il ne change pas de couleur, c'est que le vin n'est pas frelaté, tandis qu'il prend des teintes variables, si le vin a été coloré artificiellement.

M. Chevallier a préconisé l'emploi d'une solution de potasse caustique pour reconnaître si un vin est coloré par des matières étrangères. Le vin pur en présence de ce réactif prend une teinte vert feuille morte.

On a cru trouver dans l'acétate de plomb basique, l'extrait de saturne des pharmacies, un réactif caractéristique de la plupart des matières frauduleuses introduites dans les vins. Quelques-uns des précipités colorés que l'on obtient en versant ce liquide dans les divers vins frelatés sont assez caractéristiques, mais ce réactif peut fournir des indications beaucoup plus précises si au lieu d'opérer comme Vogel on se sert d'un papier imprégné de ce sel.

Pour obtenir de ce procédé tout ce qu'il peut donner voici comment nous avons opéré :

Sur un papier à filtrer blanc et fort, imprégné d'acétate de plomb tenant en suspension $\frac{4}{10}$ de carbonate de la même base et desséché à l'abri de la lumière, nous avons déposé une goutte de vin, au moyen d'une pipette. La partie aqueuse du liquide observée par capillarité s'étend en auréole incolore tandis que la matière colorante reste concentrée et n'occupe que la surface primitive de la goutte déposée, qui prend en se séchant une teinte bleu cendré

pour le vin naturel et des couleurs variées pour les divers vins frelatés.

Le papier œnocrine a été loin de nous donner les mêmes résultats.

Les trois procédés que nous allons indiquer maintenant sont basés sur la décoloration du vin en présence de certains corps. Cette décoloration est plus ou moins complète suivant que le vin est pur ou non.

M. Filhol a indiqué le procédé suivant comme moyen sûr pour reconnaître si un vin a été frelaté. On ajoute au vin soupçonné quelques gouttes d'ammoniaque de façon à ce que l'odeur de cet alcali se fasse légèrement sentir, puis on y verse quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque et l'on jette le tout sur un filtre. Si le vin est pur, le liquide qui filtre présente une teinte verte sans mélange de bleu ni de rouge.

M. Fauré se base sur la propriété que possède la gélatine de précipiter le tannin et la matière colorante des vins rouges. On procède comme il suit : on ajoute à 30 gr. de vin 1 gr. de tannin dissout dans 15 gr. d'eau, puis on ajoute à ce mélange 1 gr. 50 de gélatine dissoute dans 30 gr. d'eau. On secoue vivement et on laisse déposer. Le coagulum entraîne toute la matière colorante du vin et le liquide surnageant est presque incolore si le vin est pur. Dans le cas contraire il reste coloré de diverses façons suivant la matière colorante qui avait été employée à le falsifier.

L'albumine peut dans ce procédé remplacer avantageusement la gélatine.

D'après M. le Dr Facon, le bioxyde de manganèse en

poudre mélangé à du vin et agité vivement le décolore entièrement si la couleur est naturelle.

Le liquide filtré passe coloré en rouge, rose ou violet si la couleur est factice.

Des procédés beaucoup plus sûrs que les précédents sont basés sur la fixation de la matière colorante du vin sur un corps insoluble.

MM. Wurtz, Balard et Pasteur ont trempé dans des vins achauffés des étoffes préalablement imbibées d'acétate d'alumine et ont remarqué qu'une étoffe ainsi plongée pendant une heure dans un vin pur, ne se fonçait pas lorsqu'on la plongeait dans d'autre vin, tandis que si le vin est frelaté, l'intensité de la couleur augmente à mesure qu'on laisse l'étoffe plonger davantage dans le vin frelaté.

Nous avons remarqué que l'étoffe préparée comme il est dit ci-dessus prend des teintes et nuances différentes suivant les liquides dans lesquels on la plonge.

Un morceau d'étoffe de laine blanche ainsi mordancé prend avec le vin naturel une teinte lie de vin.

La formation de laques dans le vin que l'on veut essayer est un procédé analogue à ce dernier. Les colorations diverses que prennent ces laques lorsqu'elles sont formées dans des vins diversement falsifiés, sont les réactions les plus sûres qu'on puisse obtenir pour chaque matière colorante. C'est à MM. Nées d'Essembeck et Jacob qu'on doit la découverte de ce procédé. Ils ont tous les deux conseillé d'obtenir les laques en précipitant par une base une solution d'alun, préalablement ajoutée au vin.

On peut également préparer des laques d'étain, elles présentent même sur celles d'alumine l'avantage considéra-

ble de pouvoir être obtenues en liqueur basique comme en liqueur acide.

Voici comment nous avons opéré pour obtenir nos laques d'alumine.

Après avoir ramené les vins supposés frelatés à une teinte voulue (1) toujours la même pour tous, on prend au moyen d'une pipette jaugée 2^{cc} de chaque vin, on les introduit dans un tube à réaction et on ajoute 5^{cc} d'eau distillée puis 5^{cc} d'une solution d'alun à base de potasse à 1/10. Déjà en présence de l'alun, certains vins colorés artificiellement prennent des teintes qui sont un indice de falsification. On agite afin de bien mélanger le vin avec la solution d'alun et on verse alors dans le tube 5^{cc} d'une solution de carbonate de potasse à 1/10. Il se forme immédiatement un précipité qui est diversement teinté suivant la matière qui a servi à colorer le vin. Les vins naturels et de l'année donnent des laques dont la couleur varie du bleu cendré au gris perle. Les vins vieux donnent des laques gris-jaunâtre.

Si on veut obtenir des laques d'étain on emploie au lieu du sulfate d'albumine, une solution concentrée de proto-chlorure d'étain et le carbonate de potasse est remplacé par l'ammoniaque ordinaire. Il faut verser d'abord l'ammoniaque et ensuite la solution de proto-chlorure d'étain. Les laques obtenues ainsi en liqueur basique sont de couleur semblables à celles d'alumine, si elles ont été faites avec des vins colorés au moyen de la même substance.

1. Dans nos expériences nous avons ramené tous nos vins à la teinte d'une solution de 0 gr. 10 centigr. de Fuchs ne et de 0 gr. 10 centigr. de grenat d'aniline dans 500 gr. d'eau distillée.

Pour préparer avec le protochlorure d'étain des laques en liqueur acide, c'est-à-dire avec la couleur du vin non virée par les alcalis, on se contente de verser dans le vin, étendu d'eau comme pour la laque d'alumine, une solution très-concentrée de protochlorure d'étain. Ce sel comme on le sait, soluble dans une petite quantité d'eau acide, précipite dans les liqueurs étendues en formant un oxychlorure qui se charge de la matière colorante rouge. Les laques obtenues avec les vins frelatés se rapprochent beaucoup de la laque violette donnée par le vin naturel. Les nuances données par quelques-uns d'entre eux sont cependant assez tranchées pour qu'on puisse se servir avec avantage de ce procédé qui n'a pas été indiqué avant nous.

Une solution de 9/100 d'alun et de 1/100 de sulfate cuivre remplace avantageusement dans certains cas la solution d'alun employée pour la formation des laques d'alumine.

Une solution de bi-carbonate de soude à 1/10 et les alcalis faibles employés à doses très-minimes jouissent de la propriété d'agir plus rapidement sur la matière colorante des vins que sur celle des autres substances qu'on y aurait ajoutées.

L'eau de chaux, l'eau de baryte, l'ammoniaque très-diluée, additionnés par gouttes dans une solution de 2^{cc} de vin dans 10 centigrammes d'eau déterminent suivant leur alcalinité et l'acidité du vin une coloration vert végétal passant immédiatement au vert brun puis à la teinte feuille morte, tandis que la couleur verte persiste plus longtemps dans les vins frelatés.

Une solution de borate de soude saturée à 15°, commu-

nique au vin une couleur gris verdâtre, tandis qu'elle communique aux vins frelatés des couleurs variées.

Nous avons tenu à faire mention de tous les procédés et de tous les réactifs qui ont été indiqués avant nous, nous les avons tous essayés et nous devons avouer qu'ils ne sont pas toujours aussi sûrs que veulent bien le dire les auteurs qui les ont indiqués. On a tort, à notre avis, de vouloir généraliser chaque méthode. Beaucoup de réactifs qui sont utiles pour caractériser une seule substance colorante, sont insuffisants pour démontrer la présence de la plupart des autres. Il faut donc ne pas se contenter d'une seule réaction, d'un seul procédé, mais avoir recours à plusieurs. Si un vin donne l'ensemble des réactions que, dans le chapitre suivant, nous allons indiquer comme propres à une matière colorante, on pourra dire alors seulement qu'il a été coloré par ce produit.

CHAPITRE VI

RÉACTIONS PARTICULIÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAÎTRE SI UN VIN A ÉTÉ COLORÉ AVEC UNE SUBSTANCE VÉGÉTALE

Avant d'étudier les caractères propres à chacun des vins, nous devons donner quelques détails sur la préparation de ceux qui nous ont servi de type.

Pour les bois, racines et produits classés dans la première catégorie, l'orcanette exceptée, nous les avons préparées avec des infusions de ces substances, ramenées par addition d'eau distillée à la couleur du vin type, infusions que nous avons ajoutées dans la proportion de $\frac{30}{100}$ au vin naturel qui nous a servi dans toutes nos expériences.

Pour les baies et fruits, nous avons préparé nos vins, soit avec des sucres fermentés de ces baies et conservés dans ce but, soit avec des décoctions des baies desséchées convenablement et dans un parfait état de conservation.

Quant aux fleurs, nous avons opéré avec les infusions.

D'après ce que nous avons vu dans le chapitre précédent nous pouvons diviser les matières colorantes artificielles en deux groupes.

Nous comprendrons dans le premier, les substances qui cèdent à l'éther une partie de leur principe colorant, c'est-à-dire ; les bois de *Campêche*, de *Fernambouc* et de *Sainte-Marthe*, la racine d'*orcanette*, le *carmin de cochenille* et l'*orseille*.

Le deuxième groupe comprendra les substances qui ne cèdent rien à l'éther ; les baies de *Sureau*, d'*Hielbe*, de *Troëne*, de *phytolacca*, de *Myrtille* et de *Garance voyageuse*, les pétales de *Coquelicots*, de *Rose trémière* et de *Rose rouge*, la *betterave rouge* et le fruit du *murier noir*.

Nous allons étudier successivement les réactions fournies par les vins frelatés avec les substances contenues dans chacun de ces groupes.

PREMIER GROUPE.

**Vins colorés avec des substances cédant à l'éther
une partie de leur principe colorant.**

Vins au Campêche.

Le *Campêche* (*Hæmatoxylum campechianum*, légumineuses) donne par décoction une liqueur violet amaranthe foncé qui, mélangée au vin, lui communique un aspect vieux et une couleur rancio, et peut même suivant la quantité de cette matière colorante ramener le vin à la teinte du malaga. Mais l'addition de 0 gr. 25 d'alun par litre de vin fait virer la teinte jaune rancio à la belle couleur du vin naturel.

Ce liquide quoique un peu fade possède un bouquet et une saveur qui ne sont pas désagréables.

Le vin coloré artificiellement par cette infusion communique à l'éther une couleur jaune paille passant au rouge amaranthe par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, qui au détriment de l'éther s'empare de la matière colorante.

Une goutte de ce vin, déposée sur le papier, à l'acéto-carbonate de plomb, se colore en bleu violet, après dessiccation.

Il donne une laque d'alumine d'un beau violet.

L'eau de chaux le colore en vert sale, avec formation d'un précipité brun-verdâtre.

L'alun, le borax et le bicarbonate de soude lui communiquent une teinte violette.

Une étoffe de laine blanche mordancée, à l'acétate d'alumine et bouillie dans ce vin, se colore en violet après dessiccation.

Le proto-chlorure d'étain, forme dans ce vin une laque d'un beau violet foncé.

Si on l'étend d'eau potable, et si on l'expose à l'air, il vire au violet sale.

Vin au fernambouc.

La décoction de *bois de fernambouc* (*cæsalpinia echinata*, *Légumineuses*), est d'un beau rouge orangé, et communique au vin, soit la couleur rancio, soit la couleur du vin naturel, suivant qu'elle est ou non additionnée d'alun.

Le mélange constitue un liquide assez agréable au goût et pouvant se conserver un certain temps.

L'éther enlève au vin artificiellement coloré par le bois de fernambouc une matière colorante jaunée paille passant au beau rouge par l'ammoniaque.

Ce vin colore en rouge violacé le papier à l'acéto-carbonate de plomb.

La laque d'alumine que l'on obtient avec ce liquide est de couleur rose-vineux.

L'eau de chaux le vire au rose avec pointe de violet et après un certain temps donne naissance à un précipité de couleur feuille morte.

L'alun même en excès ne change pas sa couleur.

Il passe au violet rosé par le borax et le bicarbonate de soude.

L'étoffe de laine mordancée reste colorée en rouge-brun clair.

Étendu d'eau potable et exposé au contact de l'air il vire au violet sale.

En versant dans ce vin une solution de protochlorure d'étain on obtient une laque rose avec pointe de violet.

Vin à l'orseille.

L'*Orseille* (*Roxella tinctoria*, *Lichens*) donne par infusion un liquide d'un beau violet qui ajouté au vin lui communique une couleur rouge violacée ; ce vin traité par l'éther comme il a été dit ci-dessus, le colore en jaune foncé, couleur qui disparaît par l'addition de l'ammoniaque qui elle-même prend une belle teinte violette.

A son contact le papier réactif prend la couleur rouge-brun.

La solution d'alun ne modifie pas sa teinte.

Il donne une laque d'alumine d'un beau rouge-violet et avec le proto-chlorure d'étain une laque rose.

Une étoffe mordancée par l'acétate d'alumine est colorée en rouge-brique par le vin à l'orseille.

Vin à la cochenille.

La décoction de cochenille (coccus cacti. Hémyptères) possède une belle couleur rouge avec pointe d'orangé, qu'elle communique au vin avec lequel on la mélange.

Ce vin qui n'a pas de goût particulier passe par l'alun au rouge-vineux bien caractérisé.

L'éther lui enlève une partie de sa matière colorante qui par l'addition de l'ammoniaque passe au brun foncé.

Le papier à l'acéto-carbonate de plomb conserve une tache lie de vin avec point de bleu.

Il donne une laque d'alumine lilas foncé.

La laque obtenue en solution acide est violet cendré.

L'étoffe mordancée prend par le vin à la cochenille une teinte rouge violacée.

Par l'eau de chaux il passe au lilas et donne un précipité lilas foncé.

Vin à l'orcanette.

Ce n'est qu'à l'aide de la teinture alcoolique de la *racine d'orcanette (Auchusa tinctoria Borr.)* que l'on peut utiliser cette substance pour augmenter la couleur du vin, auquel elle communique une belle nuance rouge. Le vin ainsi frelaté se clarifie difficilement et se décolore très-rapidement.

L'alun est sans action sur lui.

Il cède à l'éther un principe colorant rouge faible passant au violet-foncé par l'ammoniaque qui elle-même devient jaune.

Ce vin fait sur le papier à l'acéto-carbonate de plomb une tache gris-lilas.

L'alumine précipitée dans ce liquide se colore en gris bleuâtre.

La laque qu'il donne par le protochlorure d'étain est violette avec pointe de rose.

Il communique à l'étoffe mordancée une couleur rouge-vineux-clair.

Par l'eau de chaux il vire au brun-verdâtre.

Le borax et le bicarbonate de soude le font passer au gris avec pointe de bleu.

Vin au bois de Sainte-Marthe.

Nous n'indiquerons pas dans ce chapitre les réactions qui permettent de caractériser le vin coloré artificiellement par le bois de *Sainte-Marthe* (*Cæsalpinia Bræsiensis*, légumineuses). Elles sont identiques avec celles données par le vin coloré par le bois de Fernambouc.

DEUXIÈME GROUPE.

Vins colorés avec des substances ne cédant rien à l'éther.

Vin au sureau.

Si dans 10^{cc} d'eau distillée on verse 2^{cc} de vin au *sureau* (*Sambucus nigra*, *Caprif.*) le mélange prend une teinte rose faible, tirant un peu sur le brun.

2^{cc} du même vin étendus de 10^{cc} d'eau potable tirent au gris violet par l'addition de 25 gouttes d'eau de chaux.

30 gouttes le font passer au vert-gris et enfin 40 gouttes le font passer au vert foncé puis au vert-brun persistant.

5^{cc} d'une solution d'alun à $\frac{1}{10}$ lui donnent une couleur violet-vineux faible.

La laque obtenue par l'addition de 5^{cc} de solution de carbonate de potasse, à la liqueur précédente, est d'un gris vert marqué.

Dilué dans l'eau potable et exposé au contact de l'air, il colore celle-ci en violet sale.

Par le borax il prend une teinte brun-rouge clair.

Le bicarbonate de soude le fait tirer au vert puis à la teinte feuille-morte.

Il donne sur le papier réactif une tache vert sale avec pointe de bleu.

L'étoffe mordancée se colore dans ce vin en gris avec pointe de rose.

Si pour la précipitation de la laque nous employons la solution cuivreuse de sulfate d'alumine au lieu de la solution ordinaire, nous obtenons une laque bleu-verdâtre.

Ce vin qui n'a pas de goût particulier, lorsqu'il est récemment préparé acquiert, par le temps, une saveur désagréable.

Vin à l'hieble.

2^{cc} de vin d'hieble (*Sambucus Ebulus Caprif.*) dilués dans 10^{cc} d'eau potable lui communiquent une couleur rose faible légèrement brun.

Traité par l'eau de chaux, comme il a été dit ci-dessus, ce

même vin passe d'abord au vert-bleuâtre puis au gris-violet et enfin au vert persistant pendant assez longtemps.

5^{cc} d'une solution d'alun a $\frac{1}{10}$ le font passer au violet faible et par l'addition d'une même quantité de la solution de carbonate de potasse a $\frac{1}{10}$ on obtient une laque gris-vert bien marqué.

Dilué dans l'eau potable et exposé au contact de l'air, il passe au violet sale.

La laque d'alumine précipitée en présence d'un sel de cuivre est bleu-verdâtre.

Par le proto-chlorure d'étain, il donne une laque gris de fer avec pointe de violet.

Le bicarbonate de soude le colore en vert passant plus tard à la nuance feuille morte.

Par le borax il devient rouge brun-clair.

La goutte déposée sur le papier à l'aceto-carbonate de plomb prend après dessication une couleur vert sale.

Une lanière d'étoffe de laine blanche mordancée par l'acétate d'alumine bouillie dans ce liquide prend une teinte gris-vert.

Vin au troëne.

Le vin au *Troëne* (*ligustrum vulgare Jasmin*) passe au violet puis au gris et au vert persistant et enfin donne un précipité de couleur feuille morte lorsqu'on l'additionne, d'eau de chaux.

Par l'addition de 5^{cc} de la solution d'alun, il vire très-légalement au violet.

La laque d'alumine obtenue comme nous l'avons indiqué

dans le chapitre précédent est d'un gris-vert caractéristique.

Il vire au brun-rouge clair avec pointe de vert par la solution de borax.

Le bicarbonate de soude le fait passer au vert bleuâtre assez persistant.

La tache qu'il fait sur le papier réactif est d'un vert très-foncé.

L'étoffe mordancée à l'acétate d'alumine se colore par ce vin en gris légèrement violacé.

Il donne avec le protochlorure d'étain une laque violet avec pointe de gris.

Vin au phytolacca.

Le vin coloré artificiellement par les baies ou par le suc fermenté des baies de *Phytolacca decandra* *Phytolaccées* communique à l'eau distillée une teinte rose prononcé.

Il prend par l'eau de chaux une nuance vert-jaune puis se décolore.

La solution d'alun ne modifie pas sensiblement sa couleur.

Il donne une laque d'alumine grise avec pointe de violet.

Par le protochlorure d'étain il donne un précipité rose-pâle.

Une goutte de ce vin déposée sur le papier réactif le colore en gris avec pointe de vert.

C'est le seul de tous les vins colorés artificiellement par des matières végétales, qui conserve sa couleur rosée lorsqu'on l'expose à l'air après l'avoir dilué dans l'eau potable. Ce caractère pourrait le faire confondre avec le vin fuchsiné

qui donne la même réaction; mais nous avons déjà indiqué les procédés qui permettent de caractériser ce dernier.

Par la solution de borax il vire au rouge violet.

La solution de bicarbonate de soude le fait virer au gris avec pointe de violet.

Il colore en rose très-pâle la laine mordancée par l'ascétate d'alumine.

Vin au myrtille.

Le vin au myrtille (*Vaccinium myrtillus* *Ericinées*) étendue d'eau distillée la colore en rouge légèrement brun.

Par l'eau de chaux il passe au vert gris.

La laque d'alumine qu'il produit est blanc-grisâtre avec pointe de violet.

La laque en liqueur acide est d'un beau violé cendré.

Il fait sur le papier à l'acéto-carbonate de plomb une tache bleu cendré.

Le borax et le bicarbonate de soude le virent au gris-verdâtre clair.

Il colore en rose-brunâtre violacé l'étoffe mordancée à l'acétate d'alumine.

L'alun ne change pas sa couleur.

Vin à la garance voyageuse.

Deux centimètres cubes de vin coloré avec des baies de *Garance voyageuse* (*Rubia peregrina*, *Rubiacées*) versés dans 10 centimètres cubes d'eau potable lui communiquent une belle couleur rouge légèrement brunâtre.

Par l'eau de chaux ajoutée goutte à goutte il passe au violet puis au vert persistant et enfin au vert-brun.

Une goutte déposée sur le papier réactif y fait une tache bleu-cendré avec pointe de vert.

Par cinq centimètres cubes de solution d'alun à $\frac{1}{40}$ il passe au lilas foncé.

La laque d'alumine que l'on précipite en présence de ce liquide est blanc-grisâtre avec pointe de violet.

Par le protochlorure d'étain il produit un laque bleu-cendré.

Dilué dans de l'eau potable et exposé à l'air il se colore en violet.

Le borax et le bicarbonate de soude le font virer au brun-rouge avec pointe de vert.

Une étoffe de laine blanche mordancée et bouillie dans ce vin se colore en lie de vin.

Le vin coloré artificiellement avec les baies de garance voyageuse est celui dont la couleur se rapproche le plus de celle du vin naturel. Il est d'un goût agréable et conserve assez longtemps sa couleur.

Vin au coquelicot.

Le vin au coquelicot (*Papaver rheas* *Papavéracées*) étendu d'eau et traité par l'eau de chaux passe au violet puis au vert, et enfin au brun.

Il laisse sur le papier à l'acéto-carbonate de plomb une tache vert-brunâtre.

La solution d'alun ne modifie pas sensiblement sa couleur et la laque qu'il produit en traitant ce sel par le car-

bonate de potasse est gris-clair avec pointe de bleu, tandis qu'il donne avec le protochlorure d'étain une laque violet-clair cendré.

Il teint en violet brun la laine mordancée.

Le borax le vire au violet clair.

Le bicarbonate de soude le fait passer au violet bleu.

Vins à la rose trémière.

Le vin coloré artificiellement par l'infusion de pétales de *Rose-trémière* (*Althæa nigra*, *Malvacées*) passe par l'eau de chaux au violet puis au vert et enfin à la teinte feuille-morte.

Traité par le protochlorure d'étain il donne un précipité violet foncé.

Il donne une laque d'alumine grise perle.

La solution d'alun le fait passer au violet foncé.

Déposé sur le papier à l'acéto-carbonate de plomb il produit une tache bleu verdâtre.

Il colore en violet gris la laine mordancée par l'acétate d'alumine.

Le borax le fait virer au vert légèrement jaunâtre.

Le bicarbonate de soude le fait passer au vert persistant.

Les pétales de rose trémière communiquent au vin une couleur des plus estimées. Quoique cette substance donne au vin une saveur assez fade, c'est à notre avis, celle qui est la plus employée à la coloration artificielle des vins.

Vin à la mûre.

En traitant par l'eau de chaux un vin coloré artificiellement avec les fruits du *Mûrier noir*, (*Morus nigra Morées*) on obtient d'abord une teinte rose qui passe au vert fixe par un grand excès de réactif.

La solution d'alun est sans action sur lui.

Il colore la laque d'alumine en gris tourterelle avec pointe de rose.

La laque en liqueur acide est violette et légèrement grisâtre.

Déposé sur le papier à l'acéto-carbonate de plomb il constitue une tache verte.

Par le borax il vire au brun rouge très-clair.

Le bicarbonate de soude le fait virer au gris avec pointe de violet.

La laque d'alumine précipitée en présence d'une minime quantité de cuivre est d'un beau bleu caractéristique.

La laine mordancée et bouillie dans ce vin se colore en gris tourterelle :

Par l'eau potable il passe comme presque tous les vins au violet sale.

Vin à la rose rouge.

La *rose rouge* (*Rosa Gallica Rosacées*) qui donne une infusion relativement assez peu colorée communique au vin une couleur assez agréable. La fugacité de cette nuance nous porte à croire que les falsificateurs ne doivent pas utiliser ce produit pour colorer les vins artificiellement. Cette

falsification est du reste très-facile à reconnaître car le vin ainsi frelaté donne une laque d'alumine d'un beau vert végétal qui ne peut être confondue avec les laques produites par les autres vins.

Vin à la betterave.

La *betterave rouge* (*Beta vulgaris*, *Chénopodées*) peut être utilisée pour la coloration artificielle des vins. La nuance qu'elle communique à ce dernier est comme la précédente tellement fugace que ce produit ne nous paraît pas devoir être très-employé dans ce but.

Le vin à la betterave est très-facile à caractériser par sa laque d'alumine qui est rose tendre.

CONCLUSIONS

Il résulte de nos expériences, que l'on peut sans difficulté déceler dans un vin la présence de l'alun, de la fuchsine, des bois de campêche, de Fernambouc et Sainte-Marthe, de la racine d'orcanette, de la cochenille et de l'oseille.

Il n'en est pas de même pour les vins colorés avec les fruits et les fleurs dont la matière colorante fournit des réactions analogues à celles du vin. Ce n'est qu'en se conformant strictement aux indications que nous avons données dans le cours de notre travail, qu'on pourra arriver à caractériser la plupart de ces derniers. En opérant comparative-ment avec des vins naturels on arrivera certainement à constater qu'il y a fraude, dut-il rester quelques doutes sur la substance qui a servi à la produire.

Dans le cas où l'on n'aura aucune donnée sur la matière suspecte, on devra procéder comme il suit :

L'alun jouissant de la propriété d'aviver l'éclat de la plupart des substances, servant à la coloration artificielle des vins, il est, à notre avis, très-utile de procéder à la recherche et au dosage de ce corps avant de se livrer à l'étude des autres produits qui peuvent avoir été introduits dans le vin.

On devra ensuite traiter le vin par l'éther. Si celui-ci se colore naturellement ou par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, on a affaire à une des substances que nous

avons indiquées à la page 56. Il ne reste plus alors qu'à se rapporter aux caractères particuliers de ces corps.

Si le vin ne cède rien à l'éther, on devra faire les laques d'alumine qui permettent de caractériser de suite les vins à la rose rouge, à la betterave et à la mûre.

Les autres vins frelatés ne pouvant plus être caractérisés par leur laque, il faudra avoir recours aux réactifs particuliers de chacun d'eux.

Le tableau ci-joint réunit, aussi succinctement que possible, les réactions qui nous ont paru les plus caractéristiques.

Vu bon à imprimer.

*Le Directeur de l'École supérieure
de pharmacie.*

A. CHATIN.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	5
------------------------	---

CHAPITRE PREMIER

Introduction.	6
Mouillage	7
Vinage	11
Coupage.	17

CHAPITRE II

<i>De la matière colorante des vins rouges.</i>	19
---	----

CHAPITRE III

<i>Des substances minérales employées pour augmenter ou aviver la couleur des vins rouges.</i>	28
Plâtre.	28
Alun	35

CHAPITRE IV

<i>De la coloration artificielle des vins par la fuchsine.</i> . .	39
--	----

CHAPITRE V

<i>Substances végétales servant à colorer les vins</i>	46
Procédés indiqués pour reconnaître la coloration artificielle des vins	46

CHAPITRE VI

*Réactions particulières qui permettent de reconnaître si un
vin a été coloré avec une substance végétale.* 55

1 ^{er} GROUPE	56
Vin au Campêche.	56
Vin au Fernambouc	57
Vin à l'Orseille	58
Vin à la Cochenille	59
Vin à l'Orcanette.	59
Vin au bois de Sainte-Marthe	60
2 ^e GROUPE	60
Vin au Sureau.	60
Vin à l'Hieble.	61
Vin au Troëne.	62
Vin au Phytolacca	63
Vin au Myrtille	64
Vin à la Garance voyageuse	64
Vin Coquelicot	65
Vin à la Rose Trémière	66
Vin à la Mûre.	67
Vin à la Rose Rouge	67
Vin à la Betterave	68
CONCLUSIONS.	96